

Foto: Bianca Braz Mattos.



Otimização da Análise de Nitrogênio em Fertilizantes de Liberação Lenta

Bianca Braz Mattos¹

David Vilas Boas de Campos²

Gabriel Them³

Ana Luiza Oliveira³

Paulo César Teixeira⁴

Introdução

O nitrogênio (N) é responsável por melhorar a qualidade dos grãos, aumentar o teor de proteína e a produtividade (CASTRO, 2007; NAIFF, 2007), sendo o nutriente absorvido em maiores quantidades pelas plantas.

O Brasil ocupa a quarta posição como maior consumidor mundial de formulações NPK e, apesar da participação expressiva na economia nacional, o agronegócio brasileiro ainda sofre com a dependência da importação de fertilizantes, que correspondeu a cerca de 78% dos fertilizantes NPK, em 2015 (ANUÁRIO..., 2016). Em média, a dependência de importações foi de 78%, 57% e 95%, aproximadamente, para os fertilizantes nitrogenados, fosfatados e potássicos, respectivamente, utilizados no Brasil (ANUÁRIO..., 2016).

Além de ser um nutriente crítico para o desenvolvimento das plantas, as perdas de nitrogênio por volatilização, que podem chegar a até 50% (GUELFI, 2017; GURGEL et al., 2016; ROCHETTE et al., 2009; RODRIGUES et al., 2016), preocupam produtores e especialistas.

Diante disso, formas para minimizar as perdas de amônia por volatilização em fertilizantes nitrogenados têm sido intensamente pesquisadas. Entre elas, podem ser citadas a utilização de inibidores de urease, reduzindo a velocidade da hidrólise da ureia e, consequentemente, as perdas por volatilização de N-NH_3 e/ou de revestimentos poliméricos ou géis ou mesmo argilominerais aluminossilicatados, produzindo os chamados fertilizantes de liberação lenta ou controlada (CHALK et al., 2015; GUELFI, 2017; GURGEL et al., 2016; RODRIGUES et al., 2016). Estudos feitos com essa modalidade de fertilizantes indicam a possibilidade de redução de dose de N em relação ao uso da ureia convencional devido às menores perdas de N por volatilização (BLAYLOCK, 2007; GUELFI, 2017). No entanto, a análise do teor de nitrogênio nos fertilizantes de liberação lenta pelo micrométodo da liga de Raney, oficialmente recomendado pelo Lanagro - Ministério da Agricultura (BRASIL, 2014), apresenta algumas limitações devido à dificuldade, intrínseca dessas formulações, de proceder a sua solubilização em água, exigida no procedimento desta metodologia.

Considerando essa limitação analítica, em que é

¹ Graduação em Ciências Biológicas, mestre em Microbiologia, analista da Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ.

² Engenheiro-agrônomo, doutor em Ciências do Solo, pesquisador da Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ.

³ Graduando em Química, estagiário da Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ.

⁴ Engenheiro-agrônomo, doutor em Solos e Nutrição de Plantas, pesquisador da Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ.

comum o teor de N ser subestimado na análise, Cavalini et al. (2013) desenvolveram um método alternativo ao do Mapa para a análise de nitrogênio em fertilizantes, utilizando ácido sulfúrico, sulfato de potássio e sulfato de cobre, que dispensam a solubilização prévia do fertilizante em água. Neste trabalho, os resultados analíticos da nova metodologia foram comparados aos obtidos por meio do método oficial descrito pelo Manual de Análises de Fertilizantes do Mapa. Os autores observaram que, além de diminuir os erros inerentes à mais baixa solubilização de alguns fertilizantes em água, o método proposto diminuiu o tempo de análise, uma vez que não se faz necessária a extração prévia das amostras, conforme descrito em Brasil (2014).

Os dois métodos fundamentam-se na amonificação

de todas as formas de nitrogênio, seguida da destilação alcalina da amônia. Apesar de não ter havido diferença significativa entre os resultados obtidos para os dois métodos avaliados por Cavalini et al. (2013), foi observado que os resultados das análises pelo método alternativo foram mais precisos quando comparados com os das análises pelo método oficial (BRASIL, 2014) (Tabela 1). No entanto, não há detalhamento nas publicações de Cavalini et al. (2013) quanto à temperatura utilizada para a digestão das amostras.

Diante desse cenário, o objetivo deste trabalho foi aperfeiçoar o processo de digestão de amostras de fertilizantes nitrogenados, avaliando a melhor combinação tempo vs. temperatura para o processo de digestão descrito por Cavalini et al. (2013).

Tabela 1. Fertilizantes analisados e seus respectivos valores de N teóricos e analisados por diferentes métodos.

Fertilizante ^{1/}	Valor teórico (%)	Teor de N	
		Brasil (2014) (%)	Cavalini et al. (2013) (%)
Ureia Heringer	45,0	45,1	45,8
Nitro Gold	37,0	37,0	40,0
Nitro Mais	44,6	42,1	44,0
Ureia em pó	45,0	43,6	46,1
NZN1	40,5	40,5	40,8
NZN2	38,3	37,8	38,6
NZN3	36,0	38,8	38,8
NZN4	33,8	36,6	36,8
NZC1	41,6	41,3	42,8
NZC2	38,3	39,3	39,1
NZC3	33,8	33,3	33,3
NZC4	31,5	31,2	32,0

^{1/} Três ureias comerciais e uma ureia em pó (moída finamente, matéria prima para granulação) e oito ureias de liberação lenta, produzidas no Laboratório de Tecnologia de Fertilizantes da Embrapa Solos, granulados a partir da ureia em pó moída finamente, com adição de aluminossilicatos em diferentes proporções. Os fertilizantes identificados por: NZN 1, NZN 2, NZN 3, NZN 4.

Material e Métodos

Uma amostra de ureia pastilhada pura, contendo 45% de N, foi utilizada como referência para o estabelecimento da combinação tempo vs. temperatura, que permite a detecção mais exata do teor de nitrogênio, pelo método proposto por Cavalini et al. (2013). As condições do processo de digestão, assim estabelecidas, foram utilizadas para as análises dos fertilizantes pastilhados de liberação lenta.

Teste de cinética de detecção de N

O método utilizado foi o sugerido por Cavalini et al. (2013), com as adaptações propostas neste trabalho.

Para a digestão, aproximadamente 180 mg de ureia pastilhada pura foram pesados e transferidos diretamente para tubo digestor de 125 mL contendo 7,00 g de K₂SO₄ p.a. e 0,80 g de CuSO₄ p.a. Posteriormente, em capela de exaustão de gases, foram adicionados 12 mL de H₂SO₄ concentrado (d = 1,84% e 98%) ao tubo digestor, com auxílio de dispensador para frascos. A mistura contida no tubo foi homogeneizada em agitador tipo “vórtex”, e os tubos foram aquecidos em bloco digestor.

O ensaio foi montado em esquema fatorial 3 x 3, sendo três temperaturas de digestão (160 °C, 180 °C ou 200 °C) e três tempos de digestão (uma, duas e

três horas), com três repetições. A temperatura do bloco foi aumentada gradativamente, de 20 °C em 20 °C, com a temperatura inicial de 60 °C, até atingir 160 °C, 180 °C ou 200 °C.

Após a digestão, de acordo com cada tratamento, as amostras foram resfriadas em capela de exaustão e destiladas em aparelho destilador KJELTEC 2800, em condições alcalinas por meio da adição de 50 mL de solução de hidróxido de sódio 400 g L⁻¹, por quatro minutos. O destilado foi recolhido em Erlenmeyer contendo 10 mL de solução de ácido bórico 40 g L⁻¹ e cinco gotas de uma mistura de indicadores de pH (vermelho de metila e verde de bromocresol). A mistura de indicadores usada é a mesma recomendada pelo procedimento oficial recomendado (BRASIL, 2014).

Em seguida, cada amostra destilada foi titulada, com o auxílio de bureta automática, com solução de ácido clorídrico 0,2 mol L⁻¹, previamente padronizada com carbonato de sódio, utilizando o alaranjado de metila como indicador.

Em todas as baterias analisadas, foi realizado um teste controle (branco) usando todos os procedimentos acima, entretanto, sem amostra de fertilizante.

O teor de N dos fertilizantes foi calculado pela seguinte fórmula:

$$N (\%) = \frac{14,007 \times M \times 100 \times (V_a - V_b)}{m}$$

Em que:

M = Concentração da solução de ácido clorídrico padronizada, em mol L⁻¹.

V_a= volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra, em mL.

V_b= volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação do branco, em mL.

m= massa da amostra, em mg.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e Teste de Tukey com intervalo de confiança de 95%.

Teste de detecção de N em fertilizantes pastilhados de liberação lenta (Comparação de Métodos)

O teste de detecção de N foi realizado com os fertilizantes pastilhados de liberação lenta descritos na Tabela 2. A digestão das amostras foi realizada seguindo o procedimento descrito no item anterior, nas condições de tempo e temperatura que permitiram a melhor detecção de N durante o teste de cinética (200 °C e 1 h de digestão) (Ensaio 1) e pelo método oficial (BRASIL, 2014) (Ensaio 2), para fins comparativos (Figura 1).

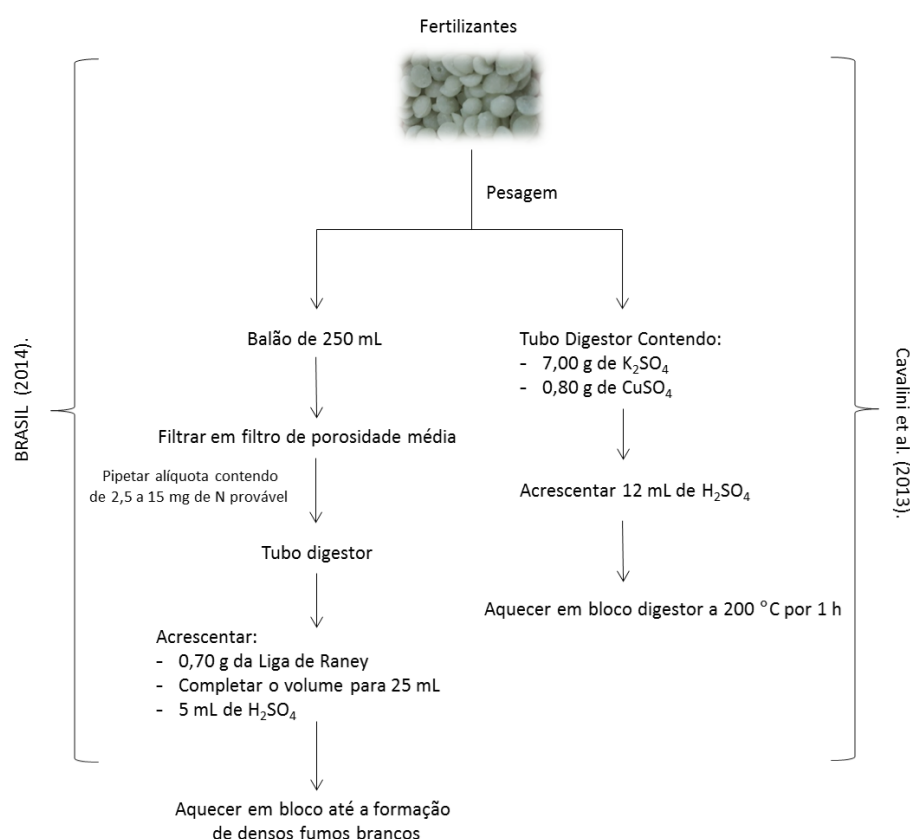


Figura 1. Representação das extrações propostas pelas metodologias estudadas.

Para estes ensaios, foram utilizadas quatro amostras de fertilizantes com enxofre, três fertilizantes com adição de aluminossilicatos em diferentes proporções e um fertilizante pastilhado contendo apenas ureia (Tabela 2).

O Micrométodo da Liga de Raney, sugerido como método oficial para a análise de fertilizantes minerais pelo Ministério da Agricultura e Pecuária, consiste na transformação de todas as formas de nitrogênio presentes na amostra em formas amoniacais, seguida de destilação alcalina e complexação da amônia com o ácido bórico, formando o tetraborato de amônio. O tetraborato é titulado com ácido padronizado e não é recomendado a produtos contendo formas insolúveis em água (BRASIL, 2014). Para a digestão, aproximadamente 1,0 g de cada amostra de fertilizante foi pesado, transferido para balão volumétrico de 250 mL, avolumado com água deionizada e homogeneizado. Uma alíquota contendo de 2,5 mg a 15 mg de N provável, calculado a partir dos valores teóricos das amostras, foi transferida

para tubo digestor de 125 mL. Posteriormente, em capela de exaustão de gases, foram adicionados ao tubo digestor 0,70 g de liga de Raney, uma porção de água de forma a completar 25 mL e 5 mL de H_2SO_4 concentrado ($d = 1,84\%$ e 98%), com auxílio de dispensador para frascos. Os tubos foram aquecidos em bloco digestor, a $200\text{ }^\circ\text{C}$, até o aparecimento de densos fumos brancos do H_2SO_4 . Após o resfriamento, as amostras foram destiladas em microdestilador e tituladas conforme item anterior.

Conforme mencionado anteriormente, os fertilizantes utilizados neste trabalho apresentam baixa solubilidade em água, o que dificulta a execução da metodologia oficial (BRASIL, 2014), já que se recomenda a dissolução completa da amostra em água para posterior análise. Na Figura 2, podem-se observar frações insolúveis em alguns dos fertilizantes estudados durante o processo de dissolução em água para a determinação de nitrogênio total pelo micrométodo da liga de Raney.

Tabela 2. Amostras de fertilizantes pastilhados utilizadas no ensaio e correspondentes valores teóricos de N.

Identificação	Composição	Valor teórico de N (%)
U1	Ureia pastilhada pura	45,0
US1	Ureia + Enxofre	40,4
US2	Ureia + Enxofre	38,4
US3	Ureia + Enxofre	42,5
USZn4	Ureia + Enxofre + Zinco	37,6
UA1	Ureia + Aluminossilicato (5% m/m)	42,8
UA2	Ureia + Aluminossilicato (10% m/m)	40,5
UA3	Ureia + Aluminossilicato (15% m/m)	38,3

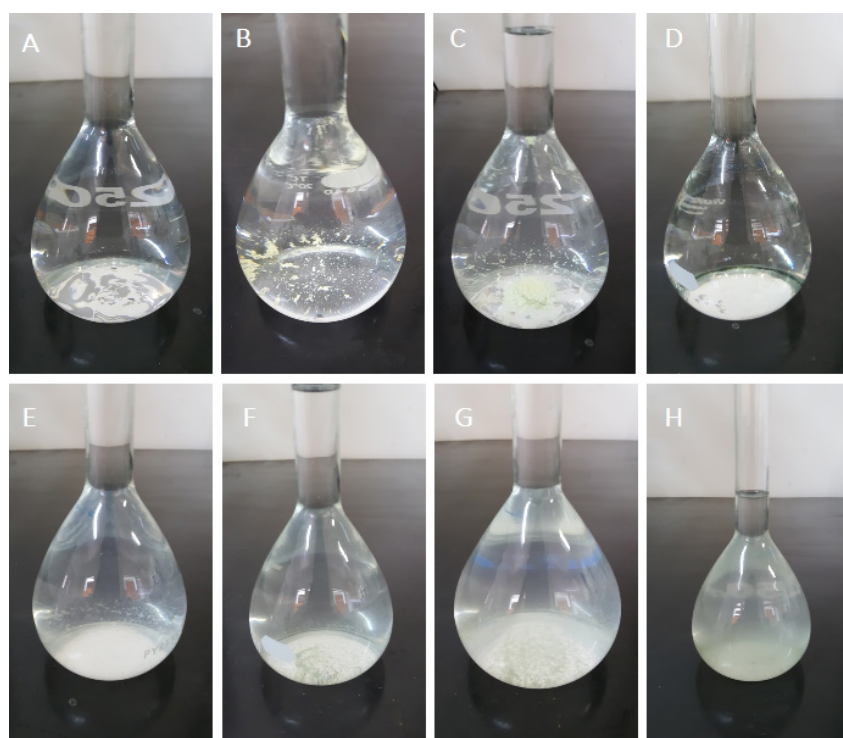


Figura 2. Aspecto visual da etapa de dissolução em água que antecede a abertura da amostra em bloco digestor para a determinação de N total utilizando o micrométodo da Liga de Raney (BRASIL, 2014) dos fertilizantes utilizados no trabalho. A) Ureia; B) US1; C) US3; D) US2; E) USZn4; F) UA1; G) UA2 e H) UA3.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos permitiram afirmar que a detecção de N por meio do método proposto por Cavalini et al. (2013) é dependente do tempo e também da temperatura de abertura das amostras (Figuras 3A, 3B e 3C).

A digestão conduzida a 160 °C não apresentou resultados satisfatórios para a detecção de N nas amostras de ureia. Nessas condições, os valores de detecção foram inferiores ao valor teórico de 45%, variando entre 33% e 41%, nos períodos de uma e três horas, respectivamente. No entanto, foi possível observar efeito do tempo de digestão, pois os valores de detecção de N foram melhores para os tempos de digestão de 2 e 3 horas, atingindo valores de 40% e 41% de N, respectivamente (Figura 3A). Esses resultados indicam que a temperatura de digestão de 160 °C foi insuficiente para recuperar o conteúdo do N na ureia fertilizante, que é de aproximadamente 45%.

O tempo de digestão não interferiu na eficiência de detecção do N nas amostras digeridas a 180 °C. Para essa temperatura, em todos os tempos de digestão, foi detectado o teor de 45% N na ureia

fertilizante condizente com o valor teórico da amostra (Figura 3B).

Da mesma forma, as amostras submetidas à digestão a 200 °C não apresentaram diferenças significativas na detecção de nitrogênio em função do tempo de digestão (Figura 3C).

Considerando a maior complexidade dos fertilizantes nitrogenados de liberação lenta em relação à ureia pura e os resultados obtidos nos testes acima, optou-se por estabelecer as condições de digestão à temperatura de 200 °C, por 1 hora. Os resultados obtidos utilizando o ajuste metodológico proposto para análise de diferentes amostras de fertilizantes pastilhados encontram-se na Tabela 3.

A proposta de ajuste metodológico mostrou-se adequada para a avaliação do percentual de N nas diferentes amostras analisadas, uma vez que o teor de N detectado aproxima-se ao valor teórico informado, com pequenas variações aceitáveis. Os valores detectados com maior variação em relação ao esperado foram os obtidos para as amostras US2, US3 e USZn4 as quais contêm diferentes fontes de enxofre em sua formulação (Tabela 3).

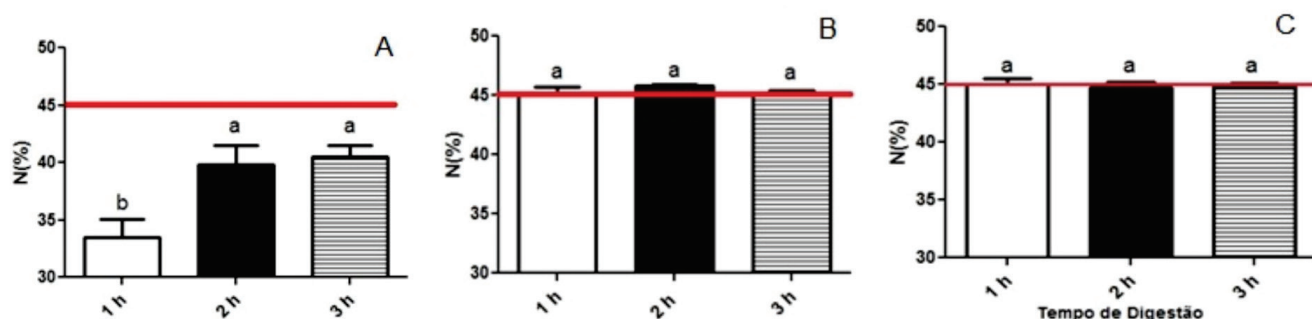


Figura 3. Teor de nitrogênio detectado pelo método adaptado de Cavalini et al. (2013) após períodos de digestão de 1, 2 e 3 horas nas temperaturas de 160 °C (3A), 180 °C (3B) e 200 °C (3C). Em cada gráfico, médias seguidas de mesma letra minúscula não diferem entre si pelo teste de Tukey ($P < 0,05$), as barras representam o erro padrão da análise. A linha vermelha representa o valor teórico de N para o fertilizante estudado.

Tabela 3. Concentração de nitrogênio teórica e detectada em fertilizantes pastilhados de liberação lenta analisados no Ensaio 1^{1/} e no Ensaio 2^{2/}.

Identificação ^{3/}	Valor teórico (%)	Ensaio 1 (%)	Ensaio 2 (%)
U1	45,0	44,5 a	44,7 a
US1	40,4	39,6 a	39,3 a
US2	38,4	38,5 a	36,7 b
US3	42,5	41,7 b	42,5 a
USZn4	37,6	37,3 a	35,0 b
UA1	42,8	43,3 a	41,0 b
UA2	40,5	40,5 a	39,0 a
UA3	38,3	38,6 a	35,2 b

^{1/} Adaptado de Cavalini et al. (2013); ^{2/} Recomendado por Brasil (2014); ^{3/} Identificação de acordo com o indicado na Tabela 2. Médias seguidas de mesmas letras nas linhas não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Conclusões

Propõe-se um ajuste metodológico ao método proposto por Cavalini et al. (2013), que consiste na digestão ácida das amostras de fertilizantes nitrogenados de liberação lenta com sulfato de potássio e sulfato de cobre a 200 °C por uma hora.

A utilização de temperaturas inferiores a 180 °C na digestão da amostra pode subestimar a detecção do teor de N em fertilizantes nitrogenados à base de ureia.

Referências

ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO SETOR DE FERTILIZANTES. São Paulo: Anda, 2016.

BLAYLOCK, A. O futuro dos fertilizantes nitrogenados de liberação controlada. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, n. 120, p. 8-10, dez. 2007.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**. Brasília, DF, 2014. 220 p.

CASTRO, A. C. R. de. **Deficiência de macronutrientes em helicônia 'Golden Torch'**. 2007. 102 f. Tese (Doutorado em Fisiologia Vegetal) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife.

CAVALINI, R. M.; CAMPOS, D. V. B. de; SOUZA, A. M. de; BALIEIRO, F. de C.; RECH, I.; POLIDORO, J. C. **Determinação do teor de nitrogênio em fertilizantes nitrogenados utilizando dois métodos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2013. 6 p. (Embrapa Solos. Comunicado técnico, 68).

CHALK, P. M.; CRASWELL, E. T.; POLIDORO, J. C.; CHEN, D. Fate and efficiency of 15 N-labelled slow- and controlled-release fertilizers. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 102, n. 2, p. 167-178, Jun. 2015.

GUELF, D. Fertilizantes nitrogenados estabilizados, de liberação lenta ou controlada. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, n. 157, p. 1-14, mar. 2017.

GURGEL, G. C. de S.; FERRARI, A. C.; FONTANA, A.; POLIDORO, J. C.; COELHO, L. de A. M.; ZONTA, E. Volatilização de amônia proveniente de fertilizantes minerais mistos contendo ureia. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 51, n. 9, p. 1686-1694, set. 2016.

NAIFF, A. P. M. **Crescimento, composição mineral e sintomas visuais de deficiências de macro nutrientes em plantas de *Alpinia Purpurata* cv. Jungle King**. 2007. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém, PA.

ROCHETTE, P.; ANGERS, D. A.; CHANTIGNY, M. H.; MACDONALD, J. D.; BISSONNETTE, N.; BERTRAND, N. Ammonia volatilization following surface application of urea to tilled and no-till soils: a laboratory comparison. **Soil and Tillage Research**, v. 103, n. 2, p. 310-315, May 2009.

RODRIGUES, J. de O.; PARTELLI, F. L.; PIRES, F. R.; OLIOSI, G.; ESPINDULA, M. C.; MONTE, J. A. Volatilização de amônia de ureias protegidas na cultura do cafeeiro conilon. **Coffee Science**, Lavras, v. 11, n. 4, p. 530-537, out./dez. 2016.

Comunicado Técnico, 74

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Solos
Endereço: Rua Jardim Botânico, 1024. Jardim Botânico. CEP: 22460-000 - Rio de Janeiro, RJ
Fone: + 55 (21) 2179-4500
Fax: + 55 (21) 2179-5291
<https://www.embrapa.br>
<https://www.embrapa.br/fale-conosco/sac/>
1ª edição
On-line (2016)

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Comitê de publicações

Presidente: José Carlos Polidoro
Secretária-Executiva: Jacqueline Rezende Mattos
Membros: Ademar Barros da Silva, Adriana Vieira de C. de Moraes, Alba Leonor da S. Martins, Cesar da S. Chagas, Enyomara L. Silva, Evaldo de P. Lima, Joyce Maria G. Monteiro, Luciana S. de Araujo, Maria Regina C. Laforet, Maurício R. Coelho, Moema de A. Batista, Wenceslau G. Teixeira

Expediente

Supervisão editorial: Jacqueline Rezende Mattos
Revisão de texto: Marcos Antonio Nakayama
Editoração eletrônica: Moema de A. Batista
Normalização bibliográfica: Luciana Sampaio Araujo